

Dasselbe gilt auch von der Oxydation des Formaldehyds zu Ameisensäure; denn die letztere ist ja Säure und Aldehyd zugleich.

Eine Stütze für die hier ausgesprochene Auffassung hoffen wir noch zu gewinnen, indem wir gegenwärtig damit beschäftigt sind, die Methylmandelsäure, $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot COOH$, welche wir dargestellt haben, zu oxydiren, in der Hoffnung, dabei eine Säure $C_6H_5C(OH)(OCH_3) \cdot COOH$ zu erhalten.

Chur, den 4. Mai 1881.

209. J. Plöchl: Zur Einwirkung von Blausäure auf Hydrobenzamid.

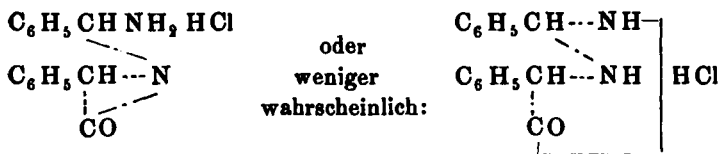
(Eingegangen am 1. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner ersten Mittheilung¹⁾ über die Einwirkung von Blausäure auf Hydrobenzamid habe ich die Bedingungen angegeben, unter welchen man die Phenylamidoessigsäure auf bequeme Weise darstellen kann, und zugleich versprochen, später über die Entstehungsweise und die Zusammensetzung des Reinecke-Beilstein'schen Hydrocyanbenzids zu berichten. Bevor ich dazu übergehe, habe ich noch eines anderen Einwirkungsproduktes von Blausäure auf Hydrobenzamid zu erwähnen.

Lässt man zu einer ätherischen Lösung von Hydrobenzamid unter Erwärmen auf dem Wasserbade die zur Bildung des einseitigen Nitrils erforderliche Quantität Blausäure allmählig zufließen und leitet in die abgekühlte Lösung Salzsäuregas, so fällt die salzsaure Verbindung des einseitigen Nitrils krystallinisch aus. Dieselbe ist begreiflicherweise sehr labil, da sie auf der einen Seite noch unverändertes Hydrobenzamid ist, welches mit Säuren bei Gegenwart von Wasserbestandtheilen bekanntlich in seine Componenten gespalten wird. Es tritt auch schon während des Einleitens von Salzsäure deutlich der Geruch nach Bittermandelöl auf, weil eben geringe Feuchtigkeitsmengen, die wohl schwer zu vermeiden sind, eine Zersetzung im angedeuteten Sinne ermöglichen.

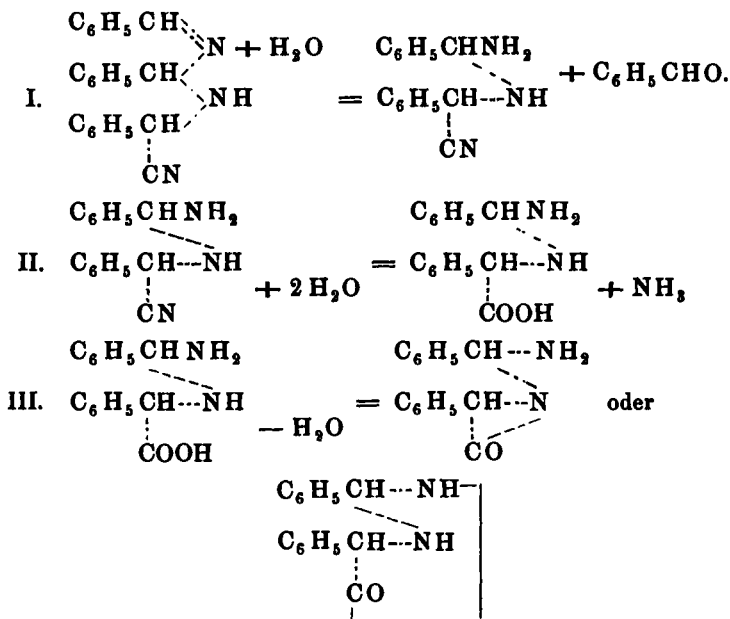
Digerirt man nun diese schon mehr oder weniger angegriffene salzsaure Verbindung mit rauchender Salzsäure und kocht nach vorhergegangenem Verdünnen mit Wasser kurze Zeit, so scheiden sich beim Erkalten der Lösung seideglänzende, nach beiden Enden zugespitzte Krystallnadeln aus, welche das salzsaure Salz eines eigenthümlichen Amidosäureanhydrids von der Zusammensetzung:

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2118.



repräsentiren.

Die Bildung dieses Körpers resp. die Zersetzung des einseitigen Nitrils geht also in analoger Weise vor sich, wie die Umwandlung des Diimidodinitrils durch Wasserbestandtheile in Amidonitril und Benzaldehyd und kann in folgender Weise formulirt werden:



Ob die Anhydridbildung mit der NH_2 - oder NH -Gruppe stattfindet, vermag ich nicht zu entscheiden; das letztere halte ich für wahrscheinlicher, weil das salzsaure Salz in wässriger Lösung beständig ist.

Das salzsaure Salz ist löslich in heissem Wasser und Alkohol und scheidet sich beim Erkalten aus diesen Lösungen in feinen Nadeln aus, die nach dem Trocknen wie Asbest aussehen, und sich durch die Analyse immer als die Anhydridverbindung ausweisen. Bei längerem Erhitzen auf 100° verliert es Salzsäure. Durch wässriges Ammoniak wird aus der Lösung des salzsauren Salzes des Anhydrids die Säure als solche abgeschieden; diese verliert schon über Schwefelsäure viel Wasser und geht beim Trocknen bei 100° vollständig in das Anhydrid über; sie reagirt deutlich sauer, löst sich ziemlich leicht in

Alkohol und krystallisirt daraus in zu Warzen vereinigten Nadeln, in Wasser ist sie kaum merklich löslich.

Während die Säure unter Abgabe von Wasser bei ungefähr 120° flüssig wird, schmilzt das Anhydrid glatt bei 164° C. und sublimirt dann bei weiterem Erhitzen ohne merkliche Zersetzung.

Ausser dem Monoimidonitril und dem Diimidodinitril ist als ein drittes Produkt der Einwirkung von Blausäure auf Hydrobenzamid das schon seit längerer Zeit bekannte Benzoylazotid von Laurent und Gerhardt oder das Hydrocyanbenzid von Reinecke und Beilstein angesehen worden. Laurent und Gerhardt¹⁾ erhielten bei der Untersuchung der Einwirkungsprodukte von wässrigem Ammoniak auf rohes Bittermandelöl ausser Hydrobenzamid auch einen in Alkohol und Aether fast unlöslichen, indifferenten Körper, dem sie die Formel $C_{15}H_{19}N_3$ und den Namen Benzoylazotid gaben. Reinecke und Beilstein²⁾ bekamen bei Einwirkung von wässriger oder alkoholischer Blausäure mit und ohne Salzsäure auf Hydrobenzamid ausser Bittermandelöl und Ammoniak als einziges Reaktionsprodukt einen Körper, der in seinen Eigenschaften dem Benzoylazotid Laurent's am nächsten kommt und nach ihnen mit diesem vielleicht identisch ist, für den sie aber auf Grund der von ihnen durch die Analyse erhaltenen Zahlenwerthe die Formel $C_{23}H_{17}N_3$ und die Bezeichnung Hydrocyanbenzid annahmen.

Da es mir im Hinblick auf die leichte und glatte Addirbarkeit von einem resp. zwei Molekülen Blausäure zu einem Molekül Hydrobenzamid von vorneherein sehr unwahrscheinlich war, dass das Benzoylazotid resp. Hydrocyanbenzid als ein unmittelbares Einwirkungsprodukt von Blausäure auf Hydrobenzamid zu betrachten sei, so versuchte ich dasselbe auf Grund einiger früheren Beobachtungen aus dem in meiner ersten Mittheilung beschriebenen Diimidodinitril darzustellen.

Reines Diimidodinitril, in absolutem Aether gelöst, zersetzt sich selbst nach wochenlangem Stehen nicht. Setzt man aber zu dieser ätherischen Lösung reines oder auch schwach angesäuertes Wasser, oder lässt man gleich bei Darstellung des Diimidodinitrils auf die ätherische Lösung von Hydrobenzamid wässrige Blausäure in wenig mehr als zureichender Quantität einwirken, so zeigen sich meist schon nach eintägigem Stehen dieser Lösungen am Boden des Kölbchens kleine, farblose Kryställchen, die sich von Tag zu Tag vermehren und die nichts anderes sind als das Benzoylazotid von Laurent und Gerhardt, das ohne Zweifel mit dem Hydrocyanbenzid Reinecke-Beilstein's identisch ist. Man erhält auf diese Weise aus je 10 g Hydrobenzamid immer ungefähr je 1—2 g von diesem Körper in ganz reinem Zustande.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 28, 265.

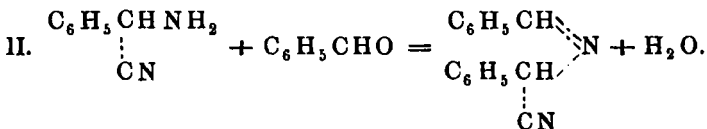
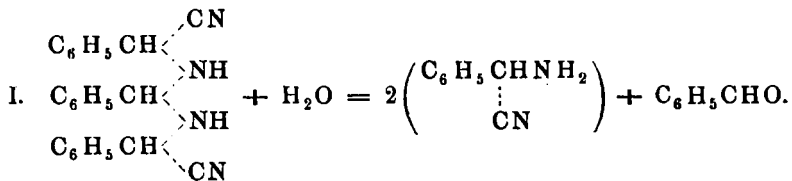
²⁾ Ibid. 136, 173.

Da nun aber das Diimidodinitril sich mit wässrigen Säuren, wie bereits früher mitgeteilt, in zwei Moleküle Amidonitril und ein Molekül Benzaldehyd zerlegt, so war zunächst zu untersuchen, ob eine gleiche Zersetzung des Diimidodinitrils auch unter den eben angeführten Umständen eingetreten war. In diesem Falle konnte die Bildung des Benzoylazotids nur einem secundären Process zwischen den aus dem Diimidodinitril hervorgegangenen Zersetzungsprodukten (Amidonitril und Benzaldehyd) zugeschrieben werden.

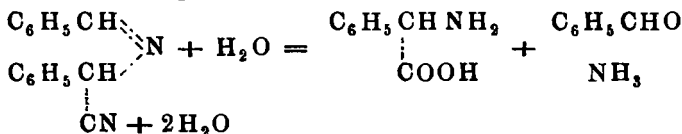
Man kann nun in der That der ätherischen Lösung durch Ausschütteln mit ganz verdünnter Salzsäure erhebliche Mengen Amidonitril entziehen, während noch unverändertes Diimidodinitril aus der vom Amidonitril befreiten Lösung durch Einleiten von Salzsäuregas gefällt wird.

Hätten Reinecke und Beilstein die vom sogenannten Hydrocyanbenzid getrennte alkoholische Lösung mit Salzsäure behandelt, so hätten auch sie bedeutende Mengen Amidonitril resp. Amidosäure erhalten müssen, und so ihr gewünschtes Ziel, zum Analogon des Alanins zu gelangen, erreicht.

Nach diesen Thatsachen scheint es mir unzweifelhaft, dass die Bildungsweise dieses Körpers durch zwei aufeinanderfolgende chemische Prozesse vor sich geht, die sich durch nachstehende Gleichungen ausdrücken lassen:

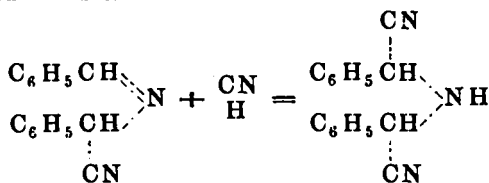


Wenn nun diesem Körper, dessen Analysen auch genau mit der von Laurent und Gerhardt aufgestellten Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2$ stimmen, vorstehende Constitution zukommt, so war zu vermuthen, dass man ihn direkt aus dem Amidonitril und Benzaldehyd erhalten und dass er durch anhaltendes Kochen mit Salzsäure in Benzaldehyd und Phenyl-amidoessigsäure gespalten werden könne:



Diessbezügliche Versuche bestätigten beide Vermuthungen. Es wurde sowohl aus nach Tiemann¹⁾ aus Benzylidencyanhydrin dargestelltem Amidonitril und Benzaldehyd das Benzoylazotid erhalten, als auch dieser Körper durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Salzsäure vollständig in Benzaldehyd und Phenylamidoessigsäure zerlegt. Diesen Resultaten zufolge ist es auch erklärlich, wie Laurent und Gerhardt zu ihrem Benzoylazotid gelangt sind. Sie liessen auf rohes Bittermandelöl, das immer Cyanhydrin enthält, Ammoniak einwirken, wodurch letzteres ins Amidonitril verwandelt wurde, welches dann mit noch vorhandenem Aldehyd sich zu combiniren Gelegenheit hatte.

Aber man hätte auch erwarten sollen, dass sich der Körper, dem ich den Namen Benzoylazotid²⁾, welcher ihm von seinen Entdeckern gegeben wurde, lassen will, durch Aufnahme von Blausäure in Imidonitril verwandeln lasse.



Meine Versuche, Blausäure zu dem Körper zu addiren, blieben bis jetzt erfolglos, und es gelang mir auch nicht, das Imidonitril aus dem Amidonitril zu erhalten. Das freie Amidonitril erleidet zwar allmählig Zersetzung, es giebt dabei jedoch nicht nur Ammoniak, sondern auch Blausäure ab, so dass die entstehenden Körper mehr dem Laurent-Gerhardt'schen Azotid entsprechen, als den in der Fettgruppe beobachteten Imidonitril und Hydrocyanalidin, wie sie Erlenmeyer³⁾ und Passavant aus dem Amidopropionitril durch successiven Austritt von Ammoniak erhalten haben. Die diesen Anhydramiden entsprechenden Verbindungen scheinen in der aromatischen Gruppe nicht existenzfähig zu sein oder wenigstens sehr leicht einseitig Blausäure abzugeben.

Die Untersuchung der Einwirkung von Blausäure auf andere Hydramide wird fortgesetzt.

München, Erlenmeyer's Laboratorium, den 29. April 1881.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 383.

²⁾ Er ist jedenfalls der Kürze halber den rationellen Bezeichnungen Benzylidenamidophenylacetonitril oder Benzylidenamido- α -Toluyllsäurenitril u. dgl. vorzuziehen.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 200, 120.